

<p>97-282334/26 A88 J01 KNVS 95.12.07          GKSS FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT *DE 19545701-C1          GMBH</p> <p>95.12.07 95DE-1045701 (97.05.28) B01D 69/12, 61/00, 67/00</p> <p>Composite nano-filtration membrane - has known base membrane and selective separation layer made by coating with aqueous hydroxyalkyl cellulose solution and crosslinking with di:aldehyde C97-090945</p> <p>Addnl. Data: SCHMIDT M, PEINEMANN K</p>	<p>A(3-A4A, 8-D, 11-B5D; 11-C2, 12-W11A) J(1-C3)</p>
<p>Composite nano-filtration membrane (NFM) with a known base membrane (A) and a selective separation layer (B) of cellulose hydroxyalkyl ether (HAC) is claimed, in which membrane (A) is coated with an aqueous solution of HAC and the HAC is crosslinked with acetal groups by reaction with aldehyde(s).</p> <p>Also claimed is a process for the production of NFM by coating (A) with an aqueous solution of HAC and crosslinking the HAC as above.</p> <p><u>USE</u></p> <p>In membrane filtration processes for the separation of the components of systems containing substances with mol. wts. of 200-2000.</p>	<p><u>ADVANTAGE</u></p> <p>An efficient hydrophilic NFM with high thermal stability and good stability in organic solvents, which is produced by a simple, low-cost process without using organic solvents or environmentally harmful substances.</p> <p><u>PREFERRED MEMBRANE</u></p> <p>The HAC is crosslinked with dialdehydes(s), preferably glyoxal or glutaric dialdehyde, until it becomes insoluble in water. Membrane (A) consists of polyether-imide, polyacrylonitrile, polysulphone or PVDF. Layer (B) has a thickness of 0.01-0.5 micron. The NFM has a high retention for substances with a mol. wt. of 300 and upwards, combined with a NaCl retention of less than 20%, and is stable in aqueous solutions containing more than 5 wt% organic solvent such as alcohols, ethers, amines or esters. Operating temperatures of more than 70° C are used for separation processes</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>DE 19545701-C+</p>

Asymmetric polyether-imide membranes were coated with 0.1 wt% aqueous hydroxypropyl-cellulose solution and then crosslinked with glutaric dialdehyde for 20 mins. at 70° C. The membranes were then evaluated in dead-end filtration tests at 20° C with a trans-membrane pressure difference of 10 bar, using solutions of low-mol. wt. compounds in aqueous systems contaminated with 10 wt% organic solvent.

Under these conditions the membranes showed mol. wt. cut-off values of 600, 610, 590, 575, 620 and 525 for mixtures contaminated with acetone, MEK, ethanol, isopropanol, THF and EtOAc (5 wt%) respectively, with corresponding substance flow rates of 1.25, 1.32, 1.22, 1.19, 1.46 and 1.11 l/m<sup>2</sup>/hr./bar. (SL)  
(6pp1712DwgNo.0/0)

DE 19545701-C

## DE19545701

Publication Title:

Komposit-Nanofiltrationsmembran

Abstract:

Abstract of DE19545701

A composite nanofiltration membrane is proposed with a carrier membrane, in itself known, and a selective separating layer of cellulose-hydroxyalkyl ether. The membrane can be obtained in the following way: the carrier membrane is coated with an aqueous solution of the cellulose-hydroxyalkyl ether which is then cross-linked with an aldehyde to form acetal. Cross-linking is done preferably with the aid of a dialdehyde to the point of water-insolubility. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 195 45 701 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 01 D 69/12  
B 01 D 67/00  
B 01 D 61/00

⑳ Aktenzeichen: 195 45 701.3-44  
㉑ Anmeldetag: 7. 12. 95  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28. 5. 97

DE 195 45 701 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:  
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, 21502  
Geesthacht, DE

㉘ Vertreter:  
Niedmers und Kollegen, 22761 Hamburg

㉙ Erfinder:  
Schmidt, Matthias, 06796 Brehna, DE; Peinemann,  
Klaus-Viktor, Dr., 21502 Geesthacht, DE

㉚ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 50 49 167  
US 48 95 691

㉛ Komposit-Nanofiltrationsmembran

㉜ Es wird eine Komposit-Nanofiltrationsmembran mit einer  
per se bekannten Trägermembran und einer selektiven  
Trennschicht aus Cellulose-hydroxyalkylether bereitgestellt.  
Diese Membran ist dadurch erhältlich, daß die Trägermem-  
bran mit einer wäßrigen Lösung des Cellulose-hydroxyalky-  
lethers beschichtet wird, der dann mit einem Aldehyd unter  
Acetalbildung vernetzt wird. Die Vernetzung erfolgt vorzugs-  
weise mittels eines Dialdehyds bis zur Wasserunlöslichkeit.

DE 195 45 701 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Komposit-Nanofiltrationsmembran mit einer per se bekannten Trägermembran und einer selektiven Trennschicht aus Cellulose-hydroxyalkylether sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Membran.

Die Nanofiltration wird als Membranfiltrationsverfahren erst seit kurzem eingesetzt. Das Nanofiltration-Trennverfahren findet insbesondere bei der Separation von Komponenten aus Stoffsystemen mit mittleren molaren Massen von 200 bis 2000 g/Mol Anwendung. In diesem Anwendungsbereich ist die Nanofiltration in vielen Fällen herkömmlichen thermischen und chemischen Verfahren überlegen. Interessant sind dabei vor allem Membranen, die über geringe Salzzurückhaltungen, insbesondere hinsichtlich einwertiger Salze verfügen. Hohe Rückhaltungswerte von beispielsweise Natriumchlorid führen zu steigenden osmotischen Drücken, so daß dadurch Verfahren in der Lebensmittelindustrie negativ beeinflusst werden können.

Kommerziell verfügbare Nanofiltrationsmembranen werden im allgemeinen als Kompositmembranen mit Hilfe der Phasengrenzflächenkondensation hergestellt, wie es beispielsweise in der US-PS 5 049 167 beschrieben ist. Diese bekannten Membranen, die als Interfacial-Composites bezeichnet werden, können jedoch nur sehr aufwendig und unter Einhaltung von kostenträchtigen Sicherheitsmaßnahmen hergestellt werden, da als Edukte der Phasengrenzflächenkondensation cancerogene Diamine und hochreaktive Acylchloride eingesetzt werden.

Weiterhin gewähren kommerzielle Nanofiltrationsmembranen in der Regel nur Prozeßtemperaturen von ca. 50°C. Infolge der thermischen Aggregation der hochmolekularen Hydroxypropylcellulose sind jedoch Membranfiltrationen beispielhaft mit 70°C führbar.

Es sind auch bereits Reversosmosemembranen aus Celluloseether-Derivaten bekannt. Derartige bekannte Celluloseether-Membranen sind beispielsweise in der US-PS 3 620 970 beschrieben. Diese bekannten Membrane verfügen über hohe Rückhaltungen bezüglich Natrium-, Chlorid- und Sulfationen. Zudem werden zur Vernetzung der Celluloseether bei der Herstellung dieser bekannten Membranen ökologisch bedenkliche Substanzen, beispielsweise Hexamethyldiisocyanat oder Toluoldiisocyanat, eingesetzt.

Ferner sind aus der US-PS 4 895 691 Hyperfiltrationsmembranen bekannt, deren Grundpolymere aus Polyvinylalkoholen aufgebaut sind, die über eine Acetalbildung mit Aldehyden vernetzt wurden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine leistungsfähige hydrophile Nanofiltrationsmembran bereitzustellen, die eine hohe thermische Belastbarkeit und eine gute Stabilität in organischen Lösungsmitteln zeigt, die kostengünstig, einfach und ohne Verwendung von organischen Lösungsmitteln und ökologisch bedenklichen Substanzen hergestellt werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Lehre der Ansprüche.

Erfindungsgemäß werden nur solche Celluloseether eingesetzt, die in einer wäßrigen Phase vorliegen können. Dies spart Kosten und macht eine nachfolgende Entsorgung eines organischen Lösungsmittels überflüssig. Durch die Vernetzung der Cellulosehydroxyalkylether über eine Acetalbildung können ökologisch bedenkliche Verbindungen, beispielsweise Diamine, vermieden werden, wie sie beispielsweise bei der Herstellung der aus der US-PS 3 620 970 bekannten Membranen eingesetzt werden. Dadurch können die erfindungsgemäßen Membrane einfach beschichtet und somit zu günstigen fertigungstechnischen Parametern hergestellt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Membran mit einem beliebigen Dialdehyd oder mehreren beliebigen Dialdehyden bis zur Wasserunlöslichkeit durch eine Acetalbildung vernetzt. Als vernetzendes Dialdehyd werden dabei vorzugsweise Glutardialdehyd und Glyoxal eingesetzt.

Ferner ist es erfindungsgemäß, durch Veränderungen der Vernetzungsbedingungen, beispielsweise durch Veränderungen der Vernetzungskinetik, durch Variation der Vernetzungstemperatur, durch Modifikationen der Konzentration der katalysierenden Säure und durch Abstufungen an der Konzentration und an der mittleren molaren Masse der verschiedenen wasserlöslichen Celluloseether-Derivate möglich, die Permeations- und Trenncharakteristika einzustellen. Durch die Variation der Vernetzungsreaktionen bzw. -parameter kann man die erfindungsgemäße Membran an die an sie gestellten Trennaufgaben anpassen. Die erfindungsgemäße Membran wird insbesondere bei der Abtrennung von Komponenten mit mittleren molaren Massen zwischen 300 und 2000 g/Mol eingesetzt. Damit liegen die zu lösenden Separationsprobleme in dem für Nanofiltrationsmembranen typischen Bereich. Dies ist vor allem von Bedeutung, wenn man bedenkt, daß die Nanofiltration ein Bindeglied im kommerziell bedeutenden Bereich zwischen der Reversosmose und der Ultrafiltration darstellt.

Die erfindungsgemäße Membran zeichnet sich ferner durch ihre chemische Stabilität gegenüber einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln aus. Aufgrund dieser Stabilität kann die erfindungsgemäße Membran bei vielfältigen Anwendungen zur Aufarbeitung von organisch belasteten Produktionsströmen in der chemischen Industrie und in der Biotechnologie eingesetzt werden, beispielsweise in Systemen, in denen Restmengen von Alkoholen, Ethern, Ketonen, Aminen und Estern vorhanden sind.

Die erfindungsgemäße Membran ist zudem aufgrund der höheren Biokompatibilität von Celluloseether-Derivaten den aus der US-PS 4 895 691 bekannten Membranen auf Basis von Polyvinylalkoholen überlegen.

Durch die Modifizierung der Vernetzungsbedingungen der wasserlöslichen Cellulose-hydroxyalkylether ist es möglich, membranspezifische Größen, wie M.W. Cut-Off's und Stoffströme, zu variieren.

Die als Vernetzer bereits genannten Dialdehyde sind zudem kostengünstig. Als Vernetzungskatalysatoren setzt man Säuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure ein.

Als Basispolymere bzw. als Trägermembran kann man asymmetrische Trägermembranen, beispielsweise aus Polyetherimid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylnitril, Polypropylen, Polyethylen, Polysulfon, Polyethersulfon und Polyetheretherketon einsetzen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand verschiedener, bevorzugte Ausführungsformen näher erläuternder Beispiele weiter beschrieben. Darin wird Hydroxyethylcellulose mit HEC und Hydroxypropylcellulose mit HPC abgekürzt.

Die mit den erfindungsgemäßen Membranen durchgeführten Messungen erfolgten als Dead-End-Filtration bei einer Prozeßtemperatur von  $T = 20^\circ\text{C}$  und einer transmembranen Druckdifferenz von  $\Delta p = 10$  bar. Andere Prozeßtemperaturen werden gesondert erwähnt (siehe Beispiel 8). Aus den Messungen wurden die M.W.Cut-Off's, die Stoffströme im Wasser  $I_W$  und die Stoffströme bei der Abtrennung von Komponenten definierter molarer Massen  $I_F$  bestimmt. Alle erzielten Stoffströme wurden auf eine Druckdifferenz von  $\Delta p = 1$  bar bezogen.

## BEISPIEL 1

Asymmetrische Polyetherimidmembranen wurden mit 0,1 Ma-% wäßriger Hydroxypropylcelluloselösung beschichtet und anschließend mit Glutardialdehyd bei einer Vernetzungstemperatur von  $T_V = 70^\circ\text{C}$  und einer Vernetzungsdauer von  $t_V = 120$  min vernetzt.

Anschließend erfolgten Membranfiltrationsversuche zur Abtrennung niederer molekularer Verbindungen, die in wäßrigen, mit je 10 Ma-% organischen Lösungsmitteln kontaminierten Systemen gelöst waren.

Zugesetzte organische Komponente	M.W.Cut-Off [g/mol]	$I_F$ [l/m <sup>2</sup> hbar]
Aceton	600	1,25
Ethylmethyleketon	610	1,32
Ethanol	590	1,22
Isopropanol	575	1,19
Tetrahydrofuran	620	1,46
Ethylacetat <sup>1)</sup>	525	1,11

1) 5 Ma-% Ethylacetat im Wasser

## BEISPIEL 2

Asymmetrische Polyetherimidträgermembranen wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen an wäßriger Hydroxyethylcelluloselösung beschichtet. Dabei besaß die verwendete Hydroxyethylcellulose eine mittlere molare Masse von 250.000 g/mol.

Nach erfolgter Vernetzung bei einer Vernetzungstemperatur von  $T_V = 50^\circ\text{C}$  und einer Vernetzungsdauer von  $t_V = 120$  min mittels Glutardialdehyd erfolgten die Ermittlungen der M.W.Cut-Off's und der Stoffströme, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind.

HEC-Konzentration [Ma.-%]	M.W.Cut-Off [g/mol]	$I_F$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	$I_W$ [l/m <sup>2</sup> hbar]
0,2	3,551	5,84	6,26
0,3	1,269	3,04	4,02
0,4	977	1,24	1,28
0,5	941	0,97	1,31

## BEISPIEL 3

Asymmetrische Polyetherimidmembranen wurden mit einer 0,3%-igen wäßrigen Hydroxyethylcelluloselösung beschichtet. Die mittlere molare Masse der HEC betrug wiederum 250.000 g/mol. Als Vernetzungsdauer wurde analog zum Beispiel 1 120 min gewählt. Glutardialdehyd diente als Vernetzer. In Abhängigkeit von der Vernetzungsdauer wurden Permeations- und Trenndaten der erhaltenen Membranen ermittelt.

Vernetzungs- temperatur [K]	M.W.Cut-Off [g/mol]	$I_F$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	$I_W$ [l/m <sup>2</sup> hbar]
323	1,269	3,04	4,02
333	400	0,48	0,78
343	120	0,09	0,10

## BEISPIEL 4

Asymmetrische Polyetherimidmembranen wurden mit 0,3% wäßriger Hydroxyethylcelluloselösung beschichtet und anschließend bei 50°C und 120 min Vernetzungsdauer mit Glutardialdehyd vernetzt. Dabei wurden zwei verschiedene Hydroxyethylcellulose-Derivate mit ca. 250.000 und 540.000 g/mol mittlerer molarer Masse verwendet.

Mittlere molare Masse der HEC- Derivate [g/mol]	M.W.Cut-Off [g/mol]	$I_F$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	$I_W$ [l/m <sup>2</sup> hbar]
250.000	1,269	3,04	4,02
540.000	900	2,17	3,26

## BEISPIEL 5

Asymmetrische Polyetherimidmembranen wurden mit 0,3%-iger wäßriger Hydroxyethylcelluloselösung (mittlere molare Masse 540.000 g/mol) beschichtet und 2 h bei 50°C mit Glutardialdehyd vernetzt. Zur Katalysierung der Vernetzung wurde 30%-ige Salzsäure zur Polymerlösung zugegeben. In Abhängigkeit vom pH-Wert (Wasserstoffionen-Konzentration der katalysierenden Säure) der Polymerlösung wurde M.W.Cut-Off's und Stoffströme bestimmt.

pH-Wert	$I_W$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	$I_F$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	M.W.Cut-Off [g/mol]
5,4	3,26	2,17	900
3,5	3,5	2,42	897
2,6	2,21	1,78	655
2,1	0,87	0,75	356
1,7	0,07	0,0645	100

## BEISPIEL 6

In analoger Vorgehensweise zu Beispiel 5, jedoch mit 0,1% wäßriger Hydroxyethylcelluloselösung wurde M.W.Cut-Off's und Stoffströme in Abhängigkeit vom pH-Wert der Polymerlösung bestimmt.

pH-Wert	$I_W$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	$I_F$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	M.W.Cut-Off [q/mol]
5,45	8,47	5,35	1,619
3,45	6,93	4,77	1,962
2,5	6,83	4,65	1,390
2,1	3,91	3,11	903
1,6	0,61	0,47	229
1	0,51	0,41	130

## BEISPIEL 7

Asymmetrische Polyetherimidmembranen wurden mit einer 0,3%-igen wäßrigen Hydroxypropylcelluloselösung beschichtet. Als Vernetzungsdauer wurde 2 h gewählt. Glutardialdehyd diente als Vernetzer.

In Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur erfolgten die Bestimmungen der Permeations- und Trenndaten.

Vernetzungs- temperatur, $T_v$ [K]	M.W.Cut-Off [q/mol]	$I_F$ [l/m <sup>2</sup> hbar]	$I_L$ [l/m <sup>2</sup> hbar]
313	3,388	4,11	8,68
323	1,184	2,74	3,31
333	600	0,79	1,1
343	120	0,1	0,19

## BEISPIEL 8

Asymmetrische Polyetherimidmembranen wurden mit 0,3%igen wäßrigen Hydroxypropylcelluloselösungen beschichtet und anschließend bei einer Vernetzungstemperatur von  $T_v = 60^\circ\text{C}$  und 120 Minuten Vernetzungsdauer mit Glutardialdehyd vernetzt. Die Nanofiltrationen wurden bei Prozeßtemperaturen von  $75^\circ\text{C}$  durchgeführt. Als Stoffstrom wurde ein Wert von ca. 1,1 l/m<sup>2</sup>hbar erreicht.

## BEISPIEL 9

Asymmetrische Polyetherimidträgermembranen wurden mit wäßrigen 0,3 Ma.-%igen Hydroxypropylcelluloselösungen beschichtet. Dabei besitzt die verwendete Hydroxypropylcellulose eine mittlere molare Masse von 540.000 g/mol. Nach erfolgter Vernetzung bei einer Vernetzungstemperatur von  $T_v = 50^\circ\text{C}$  und einer Vernetzungsdauer von  $t_v = 120$  Minuten mittels Glutardialdehyd erfolgten die Ermittlungen der Rückhaltungen gegenüber Natriumchlorid (Feed: wäßrige 2 g/l NaCl-Lösung), die einen Wert von 9,64% erreichte.

## Patentansprüche

1. Komposit-Nanofiltrationsmembran mit einer per se bekannten Trägermembran und einer selektiven Trennschicht aus Cellulose-hydroxyalkylether, dadurch erhältlich, daß die Trägermembran mit einer wäßrigen Lösung des Cellulose-hydroxyalkylethers beschichtet und der Cellulose-hydroxyalkylether mit Aldehyd(en) unter Acetalbildung vernetzt werden.
2. Komposit-Nanofiltrationsmembran nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß der Cellulose-hydroxyalkylether mit Dialdehyd(en) bis zur Wasserunlöslichkeit vernetzt wird.
3. Komposit-Nanofiltrationsmembran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch erhältlich, daß der Cellulose-hydroxyalkylether mit Glyoxal oder Glutardialdehyd vernetzt wird.
4. Komposit-Nanofiltrationsmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägermembran aus Polyetherimid, Polyacrylnitril, Polysulfon oder Polyvinylidenfluorid aufgebaut ist.
5. Komposit-Nanofiltrationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Cellulose-hydroxyalkylether-Trennschicht 0,01 bis 0,5 µm beträgt.
6. Komposit-Nanofiltrationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie über eine hohe Rückhaltung für Substanzen mit einem Molekulargewicht ab 300 g/mol verbun-

den mit einer NaCl-Rückhaltung kleiner 20% verfügt.

7. Komposit-Nanofiltrationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie in wäßrigen Lösungen mit mehr als 5 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln, z. B. Alkohole, Ether, Amine oder Ester, stabil ist.

5 8. Komposit-Nanofiltrationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitstemperatur zur Separation von Komponenten aus Stoffsystemen  $> 70^{\circ}\text{C}$  ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Komposit-Nanofiltrationsmembran mit einer per se bekannten Trägermembran und einer selektiven Trennschicht aus Cellulose-hydroxyalkylether, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trägermembran mit einer wäßrigen Lösung des Cellulose-hydroxyalkylethers beschichtet und den

10 Cellulose-hydroxyalkylether mit Aldehyd(en) unter Acetalbildung vernetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Cellulose-hydroxyalkylether mit Dialdehyd(en) bis zur Wasserunlöslichkeit vernetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Cellulose-hydroxyalkylether mit Glyoxal oder Glutardialdehyd vernetzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65